

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-55039

⑪ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和60年(1985)3月29日

C 08 L 5/00
C 08 J 5/186958-4J
7446-4F

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 水溶性多糖類フィルム

⑮ 特 願 昭58-163282

⑯ 出 願 昭58(1983)9月7日

⑰ 発 明 者 望 田 直 規 富山市海岸通3番地 三菱アセテート株式会社内
 ⑰ 発 明 者 伊 藤 元 富山市海岸通3番地 三菱アセテート株式会社内
 ⑰ 発 明 者 田 渕 卓 富山市海岸通3番地 三菱アセテート株式会社内
 ⑰ 発 明 者 野 口 良 平 大阪市北区中之島2丁目3番18号 三菱アセテート株式会
 社内
 ⑰ 出 願 人 三菱アセテート株式会 東京都中央区京橋2丁目3番19号
 社
 ⑰ 代 理 人 弁理士 小林 正雄

明 細 書

発明の名称

水溶性多糖類フィルム

特許請求の範囲

カラギーナンとガラクトマンナンとを重量比
 で99:1ないし20:80の割合で含有する
 ことを特徴とする水溶性多糖類フィルム。

発明の詳細な説明

本発明は水溶性多糖類、特にカラギーナンを
 成分とするフィルムに関する。

従来、水溶性多糖類とりわけ可食性の水溶性
 多糖類は、粉体もしくは粒体の形態で、あるい
 は水溶液として市場に提供されているが、近來
 の食生活の多様化に伴い、フィルム状に賦形さ
 れた可食水溶性多糖類への関心が深まっている。
 可食水溶性多糖類としては例えばカラギーナン
 があげられる。カラギーナンはユーキューマ属、
 コンドラス属の海藻より抽出されるものであつ

て、主として海藻の種類により、カッパカラギ
 ーナン、イオタカラギーナン及びラムダカラギ
 ーナンに分類することができる。

一般に可食水溶性多糖類をフィルム状に賦形
 するためには、物性面の制約から溶融延伸法を
 採用することができず、いわゆるキャストイン
 グ法を採用することが普通であり、例えばブル
 ラン、アルギン酸塩等のフィルム化はキャスト
 イング法によつて行われている。しかしながら
 水を溶剤として用い、乾燥したのち賦形するキ
 ャスティング法は、可食水溶性多糖類の賦形に
 用いられているが、まだカラギーナンに対して
 は用いられていない。すなわち、カラギーナン
 を水に溶解し、平滑面上に流延して乾燥すると、
 カラギーナンは乾燥途中より「割れ」を起こし、
 良好なフィルムとして取出すことが不可能とな
 る。また乾燥途中にカラギーナンフィルムを取
 出すことも可能であるが、この場合にはまだカ
 ラギーナン中の水分率が高く、取出し時の局所
 的な応力によつて局所的な変形を起こし、平面

性の良好なフィルムを得ることができない。更にはフィルムが相互に接着し易いという性質から取扱いが極めて困難で、巻廻したフィルム状物として得ることは不可能である。

本発明者らは、カラギーナンを主成分とするフィルムを得るために検討を行つた結果、驚くべきことにカラギーナンにガラクトマンナンを添加することによつて、フィルムへの賦形性が飛躍的に増大することを見出した。

本発明は、カラギーナンとガラクトマンナンとを重量比で99:1ないし20:80の割合で含有することを特徴とする水溶性多糖類フィルムである。

ガラクトマンナン溶液を平滑面上に流延したのち乾燥し、水分を除去することによつて良好なフィルム状物を得ることは、カラギーナンと同様に割れ現象を頻発するために困難である。また水分率の多い状態で取出すことも、相互接着性及びフィルムとしての靱性が欠如しているため困難である。このようにガラクトマンナン

- 3 -

好なフィルムを作成しようとする場合には、粗製カラギーナンより精製カラギーナンを用いる方が好ましい。

一方、ガラクトマンナンとしては例えばグア-ガム、ローカストビーンガムなどが用いられる。透明度の高いフィルムを製造する場合には、ガラクトマンナンとして精製度の高いものを用いることが好ましい。そのほかフィルム形成性を妨げない程度にカラギーナン及びガラクトマンナン以外の成分例えば甘味料、色素等を添加してもよい。

本発明のフィルムを製造するに際しては、まずカラギーナン及びガラクトマンナンを溶剤に溶解する。溶剤としては通常は水が用いられる。水溶性多糖類を溶解する際に、いわゆる「ままこ」の発生を防止し、分散性を向上させるため、水に無機塩類、親水性有機溶剤等を添加してもよい。無機塩類としては例えば塩化ナトリウム、塩化カリウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム等が用いられる。無機塩類の添加量は水に対して10%以下が好ましい。親水性有機溶剤とし

- 5 -

及びカラギーナンのいずれもが単独ではキャストイング法によつて良好なフィルム状物を得ることは困難であつた。

これに対し本発明のフィルムは、著しくフィルム成形性が向上し、割れ現象がほとんどなく、しかも容易に製造することができる。また本発明のフィルムは透明度が高いという特色を有する。例えばカラギーナンと代表的なガラクトマンナンであるローカストビーンガムを混合し、水に溶解したのち乾燥することにより得られるフィルムはカラギーナン及びローカストビーンガムそれぞれから製造したフィルムの透明度よりも更に高度な透明性を有する。

本発明に用いられるカラギーナンはカップ、イオタ、ラムダのいずれの種類でもよく、またこれらの混合物でもよい。またカラギーナンとしてはカラギーナン原薬を抽出、濾過、精製したのち粉末化した精製品が好ましいが、単に原薬を水洗、乾燥、粉砕することによつて得られるいわゆる粗製品でもよい。ただし透明性の良

- 4 -

ては例えばメタノール、エタノール、プロパノール、アセトン等が用いられる。有機溶剤の添加量は水に対して25%以下が好ましい。

カラギーナン及びガラクトマンナンの溶液を調製するに際しては、両者を別個に溶剤に溶解したのち、これらの溶液を混合してもよく、また両方の粉末と一緒に溶剤に溶解してもよい。溶剤を加温して水溶性多糖類を加えると、攪拌により容易に溶解することができる。

溶液中の水溶性多糖類の比率は、カラギーナン99~20重量部に対し、ガラクトマンナン1~80重量部である。カラギーナンの比率がこれより高いと、キャストイング時に割れを生じ、フィルムを製造することができない。またガラクトマンナンの比率がこれより高いと、フィルム製造時に割れが頻発し、フィルム製造が著しく困難となる。

次いでキャストイング法により、水溶性多糖類溶液を平滑面を有する容器に流延し、乾燥してフィルムを製造する。キャストイング法によ

- 6 -

るフィルムの製造は、バッチ式又は連続式のどちらでもよい。

平滑面を有する容器の材質としては、例えばガラス、ステンレススチール、テフロン、石などがあげられる。ガラス及びステンレススチールは均一な厚みのフィルムを得るのに好適であり、一方テフロン及び石はフィルムの剥離性が良好である点で優れている。

この容器を静置し、自然乾燥、真空乾燥等により水分を除去すると本発明のフィルムが得られる。

水溶性多糖類フィルムでのフィルム相互の接着や割れ現象は、一般的にはフィルムに含有される水分が重要な因子であるといわれているが、水分率よりもカラギーナンとガラクトマンナンの比率が大きく影響する。ガラス平滑板を用いてフィルムを製造する場合を例にとると、カラギーナン溶液を平滑面上に流延し、乾燥を行う場合、カラギーナンの水分率が20%未満であれば乾燥時に割れ現象が甚しく、良好なフ

- 7 -

ィルムを形成することができない。一方水分率が20%以上であればカラギーナン皮膜に若干の靱性が賦与されるため、割れ現象は減少するが、剥離に際して印加する応力に対してのもろさは依然として残っているため、良好なフィルムを容易に得ることは困難である。更に水分率が多くなると皮膜は相互に接着性を有するようになり、巻廻したフィルム状物を得ることが困難となる。更には平滑面より剥離に際して印加される応力によつてガラクトマンナン皮膜が破断し、良好な皮膜を得ることができないという結果を招くに至るのである。したがつてガラクトマンナン単独の場合もカラギーナン単独の場合と同様フィルム形成のための良好な水分率の領域は実質上ないと言える。

これに対し本発明になるカラギーナンとガラクトマンナンの混合系においては乾燥直後すなわち平滑板から剥離する時の水分率が5~100%の広い範囲において割れ現象を生ずることなく、かつ良好にフィルムを平滑板より剥離することができる。

本発明の水溶性多糖類フィルムは、可食フィルム用途例えばオブラート、インスタント食品、

ィルムを形成することができない。

一方水分率が20%以上であればカラギーナン皮膜に若干の靱性が賦与されるため、割れ現象は減少するが、剥離に際して印加する応力に対してのもろさは依然として残っているため、良好なフィルムを容易に得ることは困難である。更に水分率が多くなると、皮膜は相互に接着性を有するようになり、巻廻したフィルム状物を得ることが困難となる。また平滑面からの剥離時に加えられる応力のために厚み及び平面性が不均一になるという欠点を生ずる。すなわちカラギーナン単独では割れ現象が少なくかつ靱性に優れたフィルムが得られる水分率の領域は実質上ないのである。

またカラギーナンを含まないガラクトマンナンの場合には、ガラクトマンナンの水分率が15%未満である場合には乾燥時に割れを生じ、良好なフィルムが得られない。しかし水分率が15%以上である場合でもガラクトマンナン皮膜に若干の靱性が賦与されるため、割れ現象は

- 8 -

可食印刷フィルム、医薬品用バインダー、錠剤成型用フィルム、培地等に使用することができる。

下記実施例及び比較例中の水分率はフィルムを105℃、4時間乾燥したときの乾燥減量より求めた。透明度は可視分光光度計を用い波長620nmで測定し、フィルムの厚みはダイヤルゲージ厚み測定機で測定した。また破断強度は、縦70mm、横10mmの短冊型の試験片を20℃、60%RHの条件下に一昼夜放置後、チャック間隔50mmとして試験機にセットし、20℃、60%RHの条件下で60mm/分の引張速度で引張試験を行つて測定した。

実施例 1

フィリピン産ユーキユーマコトニより抽出、尹過及び乾燥を行つて得られたカップカラギーナン5g(水分率9%)をイオン交換水250ml中に分散し、80℃で3時間攪拌して溶解した。

一方、ポルトガル産カログ樹より得られた粗

製ローカストビーンガム粉末を温水に溶解し、
 尹過、乾燥を行うことによつて得られた精製ローカストビーンガム粉末5g(水分率12%)をイオン交換水250ml中に分散し、80℃で3時間攪拌して溶解した。以上の操作によつて得られた水溶液2種類を更に混合し、80℃で1時間攪拌した。この溶液300mlを熱時に縦30cm、横40cmの底面が充分に平滑な長方形のステンレススチール製バットに均一に流延したのち、70℃の真空乾燥機で一昼夜乾燥した。乾燥後、バットを取出したところ、割れ現象は全くみられず、フィルムを注意深く剝離したところ全面良好にステンレス平板より剝離することができた。このフィルムの乾燥機取出し直後の水分率は8%であり、また剝離後1時間室内に放置したのち^の水分率は18%であつた。

また上記の混合した水溶液をイオン交換水で10倍に希釈した水溶液を用いて厚み5 μ のフィルムを得た。この赤外スペクトルを~~第~~図_Aに示す。

- 11 -

攪拌して溶解した。この溶液300mlを熱時に縦30cm、横40cmの底面が充分に平滑な長方形のステンレスバットに均一に流延したのち、70℃の真空乾燥機で一昼夜乾燥した。乾燥後、バットを取出したところ割れ現象は全くみられず、良好にフィルムが形成されていた。このフィルムの水分率は乾燥機取出し直後で10%であつた。

比較例 2

実施例1で用いたものと同じ精製ローカストビーンガム粉末10g(水分率12%)をイオン交換水500mlに分散し、80℃で3時間攪拌して溶解した。この溶液300mlを熱時に縦30cm、横40cmの長方形の底面が充分平滑なステンレス製バットに均一に流延したのち、70℃の真空乾燥機で一昼夜乾燥した。乾燥後、バットを取出してみたところ、ローカストビーンガムには不定形の「割れ」が無数に生じており、5cm²以上の面積を有するフィルムとして取出すことは不可能であつた。得られた割れ片の水分

比較例 1

実施例1で用いたと同じカツバカラギーナン10g(水分率9%)をイオン交換水500ml中に分散し、80℃で3時間攪拌して溶解した。この溶液300mlを熱時に縦30cm、横40cmの長方形の底面が充分に平滑なステンレス製バットに均一に流延したのち、70℃の真空乾燥機で一昼夜乾燥した。乾燥後、バットを取出してみたところカラギーナンには不定形の「割れ」が無数に生じており、5cm²以上の面積をもつフィルムを取出すことは不可能であつた。このカラギーナン片の取出し直後の水分率は12%であつた。

また割れ片の透明度は89%、厚みは51 μ であつた。

実施例 2

実施例1で用いたと同じカツバカラギーナン及び精製ローカストビーンガム各5gを粉体状態で混合したのち、メタノール50ml含浸し、500mlの水で更に分散させ、80℃で3時間

- 12 -

率は取出し直後は10%であつた。

また割れ片の透明度は85%、厚みは53 μ であつた。

実施例 3

フィリピン産ユーキユーマスビノサムより抽出、尹過及び乾燥を行つて得られたイオタカラギーナン3g(水分率7%)をイオン交換水250mlに分散し、80℃で3時間攪拌して溶解した。一方、実施例1で用いたと同じ精製ローカストビーンガム粉末5gをイオン交換水250mlに分散し、80℃で3時間攪拌して溶解した。

以上の操作によつて得られた2種類の水溶液を混合し、80℃で1時間攪拌した。この溶液150mlを熱時に縦20cm、横30cmで底面が充分平滑な長方形のガラス皿に均一に流延したのち、75℃の真空乾燥機で一昼夜乾燥した。乾燥後、ガラス皿を取出したところ割れ現象は全くみられず、良好なフィルムを得ることができた。このフィルムの真空乾燥機より取出し直

- 13 -

- 312 -

- 14 -

後の水分率は8%であつた。

実施例4

実施例1で用いたと同じ精製カツバカラギーマン9g及び実施例1で用いたと同じ精製ローカストビーンガム1gを粉体時に混合し、500mlのイオン交換水中に分散させ、80℃で3時間かけて溶解した。この水溶液300mlを熱時に縦30cm、横40cmの底面が充分に平滑なテフロン製バットに流延したのち、65℃の真空乾燥器で一昼夜乾燥した。乾燥後、バットを取出したところ、割れ現象は全くみられず容易にフィルムとして剝離することができた。このフィルムの真空乾燥器取出し直後の水分率は13%であつた。

実施例5

カラギーマンとして市販カラギーマン(コペンハーゲンベクテン社製ゲニユゲルLC-4)3g及びガラクトマンナンとして市販グアーガム(メイホール社製エムコガムCSAA)を一旦溶解し、尹過したのち再沈殿して得られた精製グ

アガム(水分率15%)5gを粉体状態で混合し、500mlのイオン交換水中に分散し、80℃で3時間攪拌して溶解した。この溶液300mlを熱時に縦30cm、横40cmの底面が充分平滑なテフロン製バットに流延したのち、70℃の真空乾燥器で一昼夜乾燥した。乾燥後、バットを取出してみたところ割れ現象は全くみられず容易に剝離し、良好なフィルムが得られた。このフィルムの乾燥機より取出し直後の水分率は15%であつた。

実施例6

カラギーマンとして市販カラギーマン(中央化成社製ニューゲリンLB-4)3g及びローカストビーンガムとして精製操作を行っていない市販ローカストビーンガム(メイホール社製エムコガムフレールM-200)7gを粉体状態で混合したのち500mlのイオン交換水中に分散し、80℃で3時間攪拌して溶解した。この溶液300mlを熱時に縦30cm、横40cmの底面が充分平滑な長方形のステンレス製バットに均

- 15 -

一に流延したのち60℃の真空乾燥機で一昼夜乾燥した。乾燥後、バットを取出したところ割れ現象は全く見られず、ステンレス板よりフィルムを剝離させることができた。このフィルムの真空乾燥機より取出し直後の水分率は18%であつた。

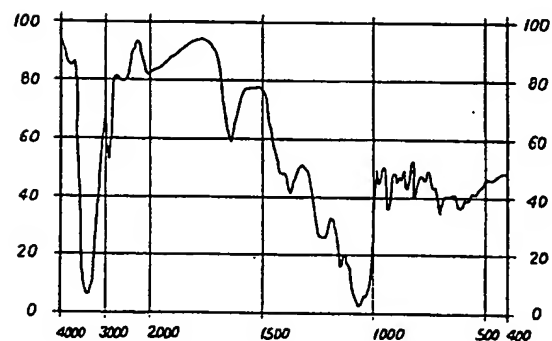
実施例1～6で得られたフィルムの厚み、透明度及び破断強度は下記表のとおりである。

| 実施例番号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---------------------------|-----|-----|-----|------|-----|-----|
| フィルム厚み(μ) | 47 | 51 | 39 | 47 | 43 | 53 |
| 透 明 度(%) | 98 | 98 | 96 | 98 | 98 | 76 |
| 破断強度(kg/cm ²) | 600 | 700 | 620 | 1100 | 650 | 570 |

図面の簡単な説明

面
第1図は、カラギーマン/ローカストビーン^{ガム}
1:1のフィルムの赤外線スペクトルである。

- 16 -



出願人 三菱アセテート株式会社

代理人 弁理士 小林 正 雄

- 17 -

-313-